

**Japan Patent Office
Patent Laying-Open Gazette**

Patent Laying-Open No. **61-68066**
Date of Laying-Open: **April 8, 1986**
International Class(es): **A63B 37/06**
C08L 9/00

(6 pages in all)

Title of the Invention: **Thread-Wound Golf Ball**

Patent Appln. No. **59-190080**
Filing Date: **September 11, 1984**
Inventor(s): **Seisuke TOMITA and**
Yoshinori EGASHIRA

Applicant(s): **BRIDGESTONE CORP**

Partial Translation of Japanese Patent Laying-Open No. 61-68066

1. Title of the Invention Thread-Wound Golf Ball
2. What is claimed is:
1. A thread-wound golf ball constructed of a core, a rubber thread layer and a cover, characterized in that a rubber thread of said rubber thread layer contains, with respect to 100 parts by weight of the total rubber component, at least 30 parts by weight of isoprene-butadiene random copolymer.
 2. The thread-wound golf ball according to claim 1, wherein said isoprene-butadiene random copolymer has 5-70 % by weight of a butadiene component and 95-30 % by weight of an isoprene component, and the cis-1,4 bond content is at least 80 % by weight with respect to the total copolymer.

• • • omitted • • •

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-68066

⑫ Int.Cl.
A 63 B 37/06
C 08 L 9/00

識別記号 厅内整理番号
2107-2C
6681-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 糸巻きゴルフボール

⑮ 特願 昭59-190080
⑯ 出願 昭59(1984)9月11日

⑰ 発明者 富田 誠介 所沢市久米151-15松ヶ丘1-3-7

⑱ 発明者 江頭 嘉則 小平市小川東町2800-1

⑲ 出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑳ 代理人 弁理士 小島 隆司

明細書

1. 発明の名称

糸巻きゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. 芯球、糸ゴム層及び外皮からなる糸巻きゴルフボールにおいて、糸ゴム層を形成する糸ゴムが全ゴム成分100重量部に対してイソブレン-アタクエンランダム共重合体を30重量部以上含有するものであることを特徴とする糸巻きゴルフボール。

2. イソブレン-アタクエンランダム共重合体がアタクエン部分を5~70重量%、イソブレン部分を95~30重量%有し、かつシス-1.4結合の含有量が共重合体全体の80重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の糸巻きゴルフボール。

3. イソブレン-アタクエンランダム共重合体のムーニー粘度が30~90である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の糸巻きゴルフボール。

4. 糸ゴムがイソブレン-アタクエンランダム共重合体と天然ゴム、合成イソブレンアム及びアタクエンゴムから選ばれる1種以上のゴム成分との混合物である特許請求の範囲第1項乃至第3項いずれか記載の糸巻きゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は糸巻きゴルフボールに関し、更に詳述するとボールの反発弾性が高く、飛距離を増大させることができる糸巻きゴルフボールに関する。

従来技術及びその問題点

従来より、ゴルフボールにはワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボールや糸巻きゴルフボール等が知られており、それらボールの性能を向上させて飛距離を増大させるために種々の工夫がなされている。

このうち、糸巻きゴルフボールは、固体又は液体の芯球、その上に幾重にも固く巻きつけられた高延伸糸ゴム層及び外皮から形成されている。そして、これらの各構成要素のうちで、ゴルフボ

ルの反発弾性を高めて飛距離を増大させるのに最も大きく影響を与えるものは糸ゴム層であり、このためゴルフボールの飛距離を伸ばすためには糸ゴム層を構成する糸ゴムの反発弾性を高めることが望まれる。

従来、この糸ゴム層の反発弾性を高める方法としては、糸ゴムとして低シス含有ポリイソブレンゴムを使用し、糸ゴムの高延伸時のエネルギーロスを少なくすることによりゴルフボールの反発弾性を高める方法が採られてきた。しかしながら、このような低シス含有ポリイソブレンゴムを糸ゴムとして用いる方法では、エネルギーロスの減少に伴い、ゴルフボール製造時の加工性が悪化すると共に、その生産性も低下するという問題を有しており、この点の改良が望まれていた。

発明の概要

本発明はかかる事情に鑑みなされたもので、糸ゴムの高延伸時のエネルギーロスを少なくし、ゴルフボールの反発弾性を高めて飛距離を増大させると共に、ゴルフボールの製造時における加工性

を損わせることのない糸巻きゴルフボールを提供することを目的とする。

即ち、本発明は上記目的を達成するため、芯球、糸ゴム層及び外皮より形成された糸巻きゴルフボールにおいて、前記糸ゴム層を形成する糸ゴムとして全ゴム成分100重量部に対してイソブレンーブタジエンランダム共重合体を30重量部以上含有したゴム成分を用いたものである。

本発明によれば、糸ゴム層を構成する糸ゴムとしてイソブレンーブタジエンランダム共重合体、特に高シス含量のものを全ゴム成分100重量部に対して30重量部以上含有させたものを用いたことにより、糸ゴムの高延伸時のエネルギーロスが少なくなり、これにより得られたゴルフボールは高反発弾性を有するようになって確実に飛距離が増大するものと共に、ゴルフボール製造時の加工性が良好になり、生産性を著しく向上させることができるものである。

以下、本発明について更に詳しく述べる。

発明の構成

本発明に係る糸巻きゴルフボールは、芯球、糸ゴム層及び外皮から構成される糸巻きゴルフボールにおいて、糸ゴム層を形成する糸ゴムとしてイソブレンーブタジエンランダム共重合体を含有するものを用いたものである。

この場合、この糸ゴム中のイソブレンーブタジエンランダム共重合体の含有量はボールの反発弾性、飛翔特性の点から全ゴム成分100重量部に対して30重量部以上とするものであり、好ましくは50重量部以上である。イソブレンーブタジエンランダム共重合体の含有量が30重量部より少ない場合には、ボールの反発弾性、飛翔特性が十分でなく、本発明の目的を達成し得ない。

また、本発明に用いるイソブレンーブタジエンランダム共重合体はブタジエン部分が5~70% (質量%)、以下同じ)、特に10~50%であり、イソブレン部分が30~95%、特に50~90%のものが好適に用いられる。ブタジエン部分が5%より少ないものでは高延伸時のエネルギーロスを小さくする改良効果が少ないと想定され、ま

た70%より多いものでは糸ゴムの強度が低下する場合がある。

更に、イソブレンーブタジエンランダム共重合体のミクロ構造としては、シスー1, 4結合が80%以上含有していることが望ましく、更に望ましくは90%以上、特に95%以上含有されているものであることが好ましい。シスー1, 4結合が80%より少ない場合には糸ゴムの強度が劣る場合がある。

なおまた、イソブレンーブタジエンランダム共重合体はムーニー粘度が30~90、特に40~70のものが好適に用いられる。ムーニー粘度が3.0より低いときは空氣下でもフローがおき、保存、加工共に問題を生じる場合があり、高延伸時のエネルギーロスも増加し、ゴルフボールとしての性能を損う場合がある。また、ムーニー粘度が90より高いときには加工性が不良になる場合がある。

なお、本発明で用いるイソブレンーブタジエンランダム共重合体は、好ましくはランタン系列の

土類元素の化合物（以下La化合物とする）、有機アルミニウム化合物、ルイス塩基、必要に応じルイス酸の組合せよりなる触媒の存在下でイソブレンとブタジエンとを重合させて製造することができる。ここでLa化合物としては、原子番号57～71の金属のハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等が用いられる。また、有機アルミニウム化合物としては、一般式 $A_xR_1R_2R_3$ （ここで、R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素又は炭素数1～8の炭化水素残基を表わし、R₁、R₂、R₃は互に同じであってもよく、又異なっていてもよい）で示されるものが用いられる。

ルイス塩基はLa化合物を錯化するのに用いられ、例えばアセチルアセトン、ケトンアルコールなどが好適に使用される。

ルイス酸としては、一般式 $A_xX_nR_3$ -e（ここで、Xはハロゲンであり、Rは炭化水素残基であり、n=1, 1, 5, 2又は3である）で示されるアルミニウムハライド又は他の金属ハライド

が用いられる。

また、上記触媒の存在下でイソブレンとブタジエンとを重合させる場合、ブタジエン/La化合物は通常モル比で $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、特に $10^3 \sim 10^4$ とすることが好ましく、また $A_xR_1R_2R_3/La$ 化合物はモル比で5～500、特に10～300とすることが好ましい。更に、ルイス塩基/La化合物はモル比で0.5以上、特に1～20とすることが好ましい。

また、ルイス酸を用いる場合、ルイス酸中のハライド/La化合物はモル比で1.0～10、好ましくは1.5～5である。

なお、上記La化合物触媒は、イソブレン-ブタジエンの混合に隣し、接觸に溶解した状態、又はシリカ、マグネシア、塩化マグネシア等に担持させて用いることができる。

重合にあたっては、溶媒を使用しても又は使用せずにパルク重合してもよい。重合温度は通常-30℃～150℃、好ましくは10～80℃であり、重合圧力は条件により任意に選択すること

ができる。

本発明において、糸ゴム層を構成する糸ゴムとしては上述したようにイソブレン-ブタジエンランダム共重合体を含有したもの用いるものであるが、この場合それ以外のゴム成分として天然ゴム、合成イソブレンゴム及びブタジエンゴムから選ばれる1種又は2種以上が好適に用いられる。

更にまた、本発明に使用する糸ゴムにはカーボンブラックを配合することができ、その配合量は糸ゴムの高延伸時のエネルギー損失を大巾に変化させない量であり、通常糸ゴム中の全ゴム成分100重量部に対し20重量部以下とすることが好ましい。この繊、糸ゴムに使用するカーボンブラックは、ゴム配合用のものであればいずれのものも使用が可能であるが、このなかではオイルファーネスブラック、特にF E F、H A F及びH A F-L S等が好適に用いられる。

本発明に用いる糸ゴムには、更に前記カーボンブラックの他に硫黄、有機硫黄化合物などの加硫剤、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの加

硫促進剤、亜鉛草、ステアリン酸、ホワイトカーボンや沈降性炭酸カルシウムなどの補強剤、脱酸カルシウムやけいそう土などの充填剤、ジオクチルフタレートやトリクロジルホスフェートなどの可塑剤、着色剤、滑剤、フェニルーカーナフチルアミンや2,6-ジマークチル-4-クレゾールなどの老化防止剤等が適宜配合される。

本発明の糸巻きゴルフボールは、上述した糸ゴムを芯球に巻き付け、またこの糸ゴム層に外皮を被覆することにより製造し得るが、この場合芯球としては通常用いられる材料を使用して形成でき、また外皮として通常の材料、例えばバラタ、アイオノマー樹脂等を用いて形成できる。

なお、芯球、糸ゴム層、外皮の重量、厚さ等は通常の範囲とすることができる。

発明の効果

本発明の糸巻きゴルフボールは、糸ゴム層を形成する糸ゴムとして、イソブレン-ブタジエンランダム共重合体を全ゴム成分の30重量%以上含有したものを使用したことにより、糸ゴムの高延

伸時のエネルギーが小さくなり、慣れた反発弾性を有すると共に、ボール打撃時の初速度の加工性も良好であり、ゴルフボールを製造する上に極めて有利である。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[実施例、比較例]

第1表に示す組成の糸ゴムを常法により製造した。

次に、これらの糸ゴムの空撃における引張強度、伸び及びヒステリシスロスを測定した。結果を第1表に併記する。

表 1 表

成 分	比 較 例			実 施 例	
	1	2	3	1	2
天然ゴム	100重量部	-	-	-	-
合成イソブレンゴム #1	-	100	-	-	30
#2	-	-	100	-	-
イソブレン-ブタジエンランダム共重合体 #3	-	-	-	100	70
ステアリン酸	1	1	1	1	1
硬化剤 加熱促進剤 老化防止剤	3	3	3	3	3
引張強度 kg/cm ²	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
伸び %	1	1	1	1	1
ヒステリシスロス % #3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加工性 #4	100	120	170	170	168
	800	850	1000	1050	1000
	55	56	15	15	16
	○	○	○	○	○

*1 : シス 1, 4 結合含有量 9.6%

*2 : シス 1, 4 結合含有量 9.2%

*3 : 供試試料を 7.5 kN/mm の一定応力になるまで延伸した後、元に戻し、その際の行きと帰りのエネルギーの比率を % で表示したもので、この値が小さい方がエネルギーが小さい。

*4 : 加工性はゴム組成物をロール練りする際、2 mm 程度の薄いゴムシートがきれいにできる場合が○、シートが穴だらけになるような場合が×である。

なお、実施例 1 ~ 2 で用いたイソブレン-ブタジエンランダム共重合体の製造法を下記に示す。

空素下で 5 メートルオートクレーブにシクロヘキサン 2500 g、イソブレン 350 g 及び 1, 3-ブタジエン 150 g を仕込み、60 °C にて調節した。

別容器で 2-エチルヘキサン或ネオジウムニアセチルアセトンノトリイソブチルアルミニウム/エチルアルミニウムクロライドを夫々モル比で 1:2:40:4 の割合に添加し、少量のイソブ

レンの存在下、50 °C で 30 分間熟成した。

この熟成触媒をモノマー 1, 2 × 10 g それにメチオニウム 1 モルとなるように仕込み、60 °C で 7 時間重合した。重合率が 100 % であることを確認した後、2, 6-ジターシャリーブチルカテコール 4 g をメタノール 5 mL にとかして添加し、反応を終了させる。

常法により、メタノール中にポリマーを沈殿させ、ポリマーを回収し、次いで 60 °C の真空乾燥機でポリマーを乾燥した。回収したポリマー量は 48.0 g であり、そのムーニー粘度 (ML₁₊₄^{100°C}) は 50 であった。

第1表の結果より、本発明に用いる糸ゴム（実施例 1, 2）は伸長变形時のヒステリシスロスが極めて小さく、従ってエネルギーが小さく、高反発弾性を有してゴルフボール用として好適であり、また加工性も良好であることが知見された。

手 動 機 車 正 善(自 発)

昭和60年9月24日

特許庁長官 宇賀道郎 駐

1. 事件の表示

昭和59年特許願第190080号

2. 発明の名称

糸巻きゴルフボール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋一丁目10番1号

氏 名 (527) 株式会社 ブリヂストン

代表者 家入 昭

4. 代理人 T 104

住 所 東京都中央区銀座3丁目11番14号

ダバクリエートビル5階 電話(545) 6454

氏 名弁理士(7930) 小島隆司

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

特許庁

60.9.24

昭第三課

方式 矢代

の次に改行して次文を挿入する

「その性状は下記(A)~(D)の通りである。

(A) イソブレン68重量%, ブタジエン32重量%.

(B) イソブレン結合様式

シス-1, 4-構造 96重量%,
3, 4構造 4重量%

(C) ブタジエン結合様式

シス-1, 4-構造 96重量%,
3, 4構造 4重量%

(D) イソブレンとブタジエンの連鎖は殆ど存在せず、ランダム構造。」

(7) 同第14頁第17行目「知見された。」の
次に改行して次文を挿入する。

「〔実施例3~5, 比較例4, 5〕

第2表に示す組成の糸ゴムを常法により製造した。次にこの糸ゴムをポリブタジエンを主体とする芯球にボールのコンプレッションが90度になるように巻きつけた後、アイオノマーを主成分とするカバーを被覆成形(厚さ2.2mm)して種が

6. 補正の内容

(1) 明細書第10頁第7行目「配合される。」の次に「本発明における優れた反発性を有する糸ゴムは、前述のゴム組成物からロールミキシング等の通常の固形状態での製法やラテックス状態での混合乾燥という製法によって製造することができる。」を挿入する。

(2) 同第11頁第2行目「有すると共に、ボール打撃時の初速度」とあるのを「有する。また、製造時」と訂正する。

(3) 同第11頁第8行目「実施例、比較例」とあるのを「実施例1, 2, 比較例1~3」と訂正する。

(4) 同第11頁第9行目「常法」とあるのを「ロールミキシング法」と訂正する。

(5) 同第12頁第1表成分の欄に「イソブレン-ブタジエンランダム共重合体*3」とあるのを「イソブレン-ブタジエンランダム共重合体」と訂正する。

(6) 同第14頁第12行目「50であった。」

4.2. 7mmのボールを作製した。

これらのボールをゴルフボール打撃試験機(Tru e Temper社製)によりウッド1番のドライバーを用いてヘッドスピード46m/secで打ち出し、飛距離を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

		比較例		実施例			
		4	5	3	4	5	
系 ゴム 配合	天然ゴム	25	30	50	30	30	
	合成イソブレンゴム *1	25	-	-	-	-	
	*2	50	70	-	-	-	
	イソブレン-ブタジエンランダム共重合体 *5	-	-	50	70	70	
	カーボンブラック	-	5	5	5	5	
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	
	硫酸亜鉛	3	3	3	3	3	
	老化防止剤	1	1	1	1	1	
	加硫促進剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	硫酸	1.1	0.8	0.6	0.8	0.6	
センター ボール (径28mm) 重量		17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	
ボール硬度		適正	適正	適正	適正	適正	
ボール重量 (g)		45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	
ボ ル 温 度 25°C	常	ボール初速度 (m/sec)	67.5	67.9	68.0	68.4	68.3
		打出し角 (度)	10.1	10.2	10.1	10.1	10.1
		キャリー (m)	206	209	211	214	212
		トータル (m)	222	224	227	231	230
性 能 0°C	常	ボール初速度 (m/sec)	64.7	65.0	66.0	66.4	66.2
		打出し角 (度)	9.6	9.6	9.7	9.8	9.8
		キャリー (m)	185	187	193	195	194
		トータル (m)	205	207	213	215	215

*1, *2, *5は第1表のものと同じ。

以上